

# 固态聚苯胺电致变色器件的制备和性能

陈丽娴<sup>2</sup>, 卢彦婷<sup>2</sup>, 翁少煌<sup>2</sup>, 周剑章<sup>1</sup>, 林仲华<sup>1</sup>

(1. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 2. 化学化工学院化学系, 厦门 361005)

**摘要** 采用  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜作为聚苯胺电致变色器件的对电极, 选用聚合物固态电解质 (PE: PMMA-PC-EC-LiClO<sub>4</sub>), 构筑了新型双层结构 (Dual-type) 聚苯胺 (PAN I) 固态电致变色 (EC) 器件. 用电化学现场紫外-可见光谱法表征了该 EC 器件 ( $\text{ITO}|\text{PAN I}||\text{PE}||\text{CeO}_2\text{-TiO}_2|\text{ITO}$ ) 的电致变色性能, 并与单层结构 (Single-type) EC 器件 ( $\text{ITO}|\text{PAN I}||\text{PE}||\text{ITO}$ ) 进行了比较. 研究表明, 双层结构 EC 器件比单层结构 EC 器件的电致变色性能好, 如响应速度快, 循环寿命长. 同时, 考察了电解质组分对聚苯胺电致变色稳定性的影响. EC 器件 ( $\text{ITO}|\text{PAN I}||\text{PE}||\text{CeO}_2\text{-TiO}_2|\text{ITO}$ ) 的颜色呈现由透明的黄色 ( $-1.5\text{ V}$ , PAN I vs  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ) 到蓝色 ( $1.0\text{ V}$ ) 的可逆变化, 在  $700\text{ nm}$  处的透射率由  $42.19\%$  变到  $13.35\%$ , 经过 150 个循环, 其透射率差仍保持不变, 着色效率为  $152.1\text{ cm}^2/\text{C}$ .

**关键词** 聚苯胺;  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物; 电致变色器件

**中图分类号** O646

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790 (2009) 03-0557-06

电致变色 (Electrochromic, EC) 是指物质在电化学作用下发生氧化还原反应引起颜色变化的现象<sup>[1]</sup>. 电致变色器件在智能窗、防炫目后视镜和显示屏等方面应用广泛<sup>[1~4]</sup>. 由于采用溶液电解质组装成的 EC 器件存在化学稳定性差、不易封装、使用过程中易漏液等问题<sup>[5]</sup>, 近年来, 随着聚合物固态电解质的发展<sup>[6~9]</sup>, EC 器件也向着固态器件的方向发展. 理想的 EC 器件应具备驱动电压低、实现颜色变化所消耗电量少、所需时间短、可长期稳定工作以及色保留时间长等特征. 可通过电致变色材料和 EC 器件结构设计的优化提高 EC 器件性能, 例如选择相互匹配的电致变色材料构成双层结构的 EC 器件<sup>[10,11]</sup>. 在众多电致变色材料中, 聚苯胺 (PAN I) 是一种重要的电致变色材料, 其颜色变化可以从全还原态 (Leucoemeraldine, LE) 的黄色到掺杂部分氧化态 (Emeraldine salt, ES) 的绿色和未掺杂部分氧化态 (Emeraldine base, EB) 的蓝色以及全氧化态 (Pernigraniline) 的紫色<sup>[12]</sup>. PAN I 以其特殊的结构掺杂去掺杂形成不同氧化态, 从而具备了颜色变化多、循环可逆性好、聚合过程简易、化学性质稳定和苯胺单体价格便宜等特点, 被认为是最具有应用前景的电致变色材料之一<sup>[13]</sup>. 因此, 有许多关于改善 PAN I 电致变色材料性能的研究<sup>[14~19]</sup>, 关于组装双层结构 PAN I 电致变色器件的研究也很多, 例如 PAN I 与其它聚合物如聚-3-甲基噻吩<sup>[20]</sup>、聚-3,4-乙烯二氧噻吩<sup>[21]</sup>形成双层结构器件; 与铁氰化钼<sup>[12]</sup>构成双层结构器件; 与金属氧化物如  $\text{WO}_3$ <sup>[22]</sup>、 $\text{V}_2\text{O}_5$ <sup>[23]</sup>组装成双层结构器件等. 也有研究者用  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜和  $\text{WO}_3$  构成电致变色智能窗<sup>[24]</sup>, 而关于 PAN I 与  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物构成双层结构 EC 器件的研究尚未见报道. 本文用  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜为对电极, 以 PMMA-PC-EC-LiClO<sub>4</sub> 为聚合物固态电解质, 组装新型双层结构的 PAN I 固态 EC 器件. 利用电化学现场紫外-可见光谱表征器件的电致变色性能, 并比较了双层结构的 PAN I 固态 EC 器件与单层结构 EC 器件的电致变色性能差异. 同时探讨了电解质的组成对 PAN I 薄膜电致变色稳定性的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

乙烯碳酸酯 (EC, 质量分数 99%), 丙烯碳酸酯 (PC, 质量分数 99%), 聚甲基丙烯酸甲酯

收稿日期: 2008-05-26

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 20433040) 和国家基础科学人才培养基金 (批准号: J0630429) 资助.

联系人简介: 周剑章, 男, 博士, 讲师, 主要从事纳米电化学研究. E-mail: jzzhou@xmu.edu.cn

(PMMA, 分子量 360000, 美国 Alfa Aresa 公司产品). 钛酸四丁酯 (C. R. 级), 樟脑磺酸 (HCSA, C. R. 级), 乙腈 (ACN, HPLC 纯), 其它试剂均为 A. R. 级 (中国国药集团化学试剂有限公司).

上海辰华仪器公司 CH630a 电化学工作站; 日本岛津 UV-2100 紫外-可见分光光度计; 德国 LEO 公司 LEO1530 场发射扫描电子显微镜 (SEM).

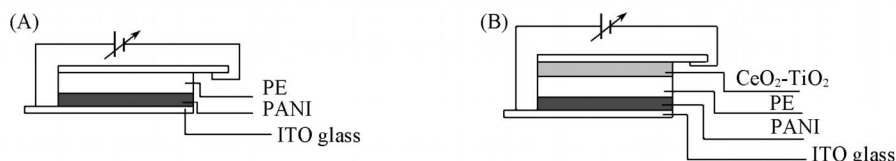
## 1.2 实验过程

1.2.1 PANI 薄膜的制备及性能研究 采用化学法合成去掺杂聚苯胺 (EB-PANI)<sup>[25]</sup>. 称取 0.02 g EB-PANI 溶于 1 mL 甲酸 (质量分数 88%) 溶液中, 磁力搅拌, 以  $n(\text{ANI}) : n(\text{HCSA}) = 2 : 1$  的比例加入 HCSA, 再搅拌. 在 ITO 玻璃上旋涂 (1200 r/s, 60 s), 得到 PANI 薄膜, 于 40 °C 真空中干燥除去溶剂. 由 SEM 得到薄膜厚度约为 1.5  $\mu\text{m}$ . PANI 薄膜电极在溶液中的控电位现场紫外-可见光谱测定: 以石英比色皿作电解池, 参比电极、工作电极和对电极分别为 Ag/AgCl、PANI 薄膜和铂丝; 电解质溶液分别为 0.1 mol/L  $\text{LiClO}_4$  和 0.1 mol/L  $\text{LiClO}_4 + 0.01 \text{ mol/L HClO}_4$  的 ACN 溶液. PANI 薄膜在溶液电解质中电致着色和褪色, 选用波长 630 nm 透射率监测颜色变化.

1.2.2  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜的制备及性能研究 制备两种  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜 1 和 2. 薄膜 1 参考文献 [24] 方法制备: 在室温下, 将 0.75 mL 钛酸四丁酯加到 5 mL 乙醇中, 搅拌 1 h, 得溶液 A; 将 0.82 g  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶解于 5 mL 无水乙醇中, 得到溶液 B. 快速搅拌, 将溶液 B 缓慢加入到溶液 A 中, 搅拌 1 d, 静置陈化 3 d, 得到黄色透明的溶液. 在 ITO 玻璃上旋涂 (4000 r/s, 40 s), 于室温下干燥 15 min, 在 500 °C 马弗炉内保温 5 min, 得到透明  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜 1. 薄膜 2 按改进后的方法制备: 在室温下, 将 0.75 mL 钛酸四丁酯加入到 5 mL 乙醇中, 搅拌后加入相同量的抑制剂乙酰丙酮, 搅拌, 得到溶液 C; 将 0.82 g  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶解于 5 mL 乙醇中, 加入少量水, 用盐酸调节溶液 pH 值大约为 2, 得到溶液 D. 快速搅拌, 将溶液 D 缓慢加入到溶液 C 中, 搅拌 1 d, 静置陈化 3 d, 得到黄色透明溶液. 在 ITO 玻璃上旋涂 (4000 r/s), 于室温下干燥 15 min, 在 500 °C 马弗炉内保温 5 min, 得到透明的  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜 2. 由 SEM 得到薄膜厚度约为 1.1  $\mu\text{m}$ .  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜电极的循环伏安实验: 参比电极、工作电极及对电极分别为饱和甘汞电极 (SCE)、 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜及铂片, 电解质溶液为 0.1 mol/L  $\text{LiClO}_4 + 0.01 \text{ mol/L HClO}_4$  的 ACN 溶液.

1.2.3 聚合物电解质 (PE) 的制备 将 PC 和 EC 按相同体积比混合后, 用 4A 分子筛干燥. ACN 溶液和配置好的 0.01 mol/L  $\text{HClO}_4$  的 ACN 溶液也用 4A 分子筛干燥. PEa 组成<sup>[9, 26]</sup>: 0.07 g PMMA + 0.03 g  $\text{LiClO}_4$  + 0.20 g (PC + EC) + 0.7 g ACN; PEb 组成: 0.07 g PMMA + 0.03 g  $\text{LiClO}_4$  + 0.20 g (PC + EC) + 0.7 g 0.01 mol/L  $\text{HClO}_4$  的 ACN 溶液.

1.2.4 EC 器件的组装 将厚度为 100  $\mu\text{m}$  的绝缘聚碳酸酯薄膜置于  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  (1) / ITO 的玻璃两边作为垫片, 将 PEb 涂在  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜 1 上, 让电解质中的乙腈挥发一段时间, 盖上 PANI / ITO 玻璃, 展平聚合物电解质, 待乙腈充分挥发 (约 1~2 h) 后, 依次用指甲油和环氧树脂密封器件得到双层结构 EC 器件 c:  $\text{ITO} | \text{PANI} || \text{PEb} || \text{CeO}_2\text{-TiO}_2 (1) | \text{ITO}$ , 显色层有效面积为 2  $\text{cm}^2$ . 同样组装方式, 得到双层结构 EC 器件 d:  $\text{ITO} | \text{PANI} || \text{PEb} || \text{CeO}_2\text{-TiO}_2 (2) | \text{ITO}$ ; 单层结构 EC 器件 a:  $\text{ITO} | \text{PANI} || \text{PEa} || \text{ITO}$  和单层结构 EC 器件 b:  $\text{ITO} | \text{PANI} || \text{PEb} || \text{ITO}$ , 器件示意结构见 Scheme 1.



Scheme 1 Diagrams of polyaniline electrochromic devices

(A) Single-type; (B) dual-type

## 1.3 EC 器件的性能测试

将紫外-可见分光光度计与电化学工作站联用, 在不同偏压 (单层:  $\text{ITO} | \text{PANI}$  vs  $\text{ITO}$ ; 双层:  $\text{ITO} | \text{PANI}$  vs  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2 | \text{ITO}$ ) 下测试器件的透射光谱, 分析器件着色和褪色时透射率的变化. 确定器件着色和褪色光谱透射率变化最大波长, 控制合适的着色和褪色电压, 测定该波长下器件的着色、

褪色效率，响应时间和器件循环寿命。

2 结果与讨论

2.1 电解质组成对 PANI电致变色性能的影响

Badot等<sup>[27]</sup>报道，PANI电致变色器件采用质子聚合物电解质时其对比度很快下降，原因可能是质子的嵌入和脱出使 PANI薄膜降解，而用锂盐聚合物电解质则不会；Ho等<sup>[28]</sup>发现，在含 LiClO<sub>4</sub> 的 PC 电解质中加入质子可提高 PANI电致变色时光谱变化的稳定性。为了考察电解质中质子对 PANI薄膜电致变色性能的影响，将 PANI薄膜置于含质子的 0.1 mol/L LiClO<sub>4</sub> + 0.01 mol/L HClO<sub>4</sub>ACN 溶液和不含质子的 0.1 mol/L LiClO<sub>4</sub>ACN 溶液中，测量其电致变色响应。PANI薄膜电极电位控制在 - 0.4 V (vs Ag/AgCl) (还原态，透明无色，褪色状态)和 0.8 V (部分氧化态，蓝色，着色状态)间阶跃，测定 630 nm 处透射率 (*T*)和循环次数的关系 (图 1)。可见，在含质子的电解质中，PANI薄膜经过 75 个循环，透射率差仍保持稳定；而在无质子电解质中，其透射率差随着循环次数的增加不断下降。这表明电解质中含质子可提高 PANI电致变色稳定性，其原因是 PANI在从还原态到部分氧化态的电致变色反应历程涉及质子的参与过程，缺乏质子，可能导致 PANI化学稳定性降低。

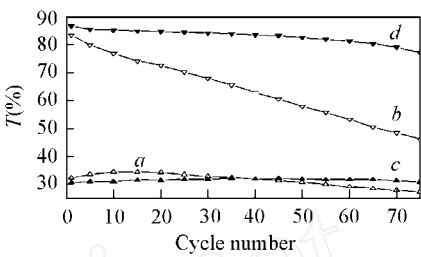


Fig 1 Transmittance of PANI film at bleached state and colored state as a function of cycle number in ACN electrolyte without and with H<sup>+</sup>  
= 630 nm. a T<sub>c</sub> without H<sup>+</sup>, 0.8 V; b T<sub>b</sub> without H<sup>+</sup>, - 0.4 V; c T<sub>c</sub> with H<sup>+</sup>, 0.8 V; d T<sub>b</sub> with H<sup>+</sup>, - 0.4 V.

2.2 单层结构 EC 器件的性能

衡量 EC 器件性能的主要参数是着色效率、响应时间及器件的循环次数。器件着色效率 = OD/*Q*，其中 OD 表示器件在着色和褪色状态下的光密度变化，其中 OD = lg(*T*<sub>b</sub>/*T*<sub>c</sub>)，*T*<sub>b</sub> 和 *T*<sub>c</sub> 分别表示某一波长褪色和着色状态下的透射率，*Q* 表示相应条件下单位面积消耗的电量 (mC · cm<sup>-2</sup>)。响应时间选择达到着色和褪色最大对比度 (*T*)的 90%所需时间。先构筑了单层结构 PANI 固态 EC 器件 (ITO| PANI || PE || ITO)，并选用含质子 (Device a)和不含质子 (Device b)的两种聚合物电解质，将两个器件偏压控制在 - 1.5 和 1.2 V (黄色和蓝色)间阶跃。图 2 为器件 a, b 的电流-时间和透射率-时间曲线 [λ = 700 nm，因为器件 a, b 的透射光谱 (300 ~ 900 nm)约在 700 nm 处的透射率变化最大]。从图 2 得到的器件 a 和 b 的电致变色性能参数列于表 1。从表 1 数据可见，器件 b 比器件 a 消耗更少的电量即可实现颜色的变化，且其褪色响应速度明显比后者快。器件 a 和 b 循环 20 次后性能均衰减得很大，实验后器件对电极的 ITO 面变成灰色。这说明用单层结构器件施加偏压时，PANI 薄膜电极发生氧化反应同时对电极的 ITO 发生还原反应，反之亦然，因为 ITO 发生不可逆的氧化还原反应，导致器件的循环寿命缩短。

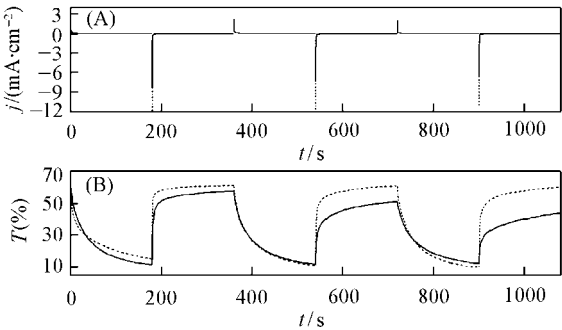


Fig 2 Current response (A) and transmittance variation (B) for device a (—) and device b (---) during bias voltages from 1.2 to - 1.5 V  
*t*<sub>step</sub> = 180 s, λ = 70 nm.

Table 1 Electrochromic parameters obtained at 700 nm for the EC devices a and b

Device	<i>T</i> <sub>c</sub> (%)	<i>T</i> <sub>b</sub> (%)	<i>Q</i> <sub>c</sub> / (mC · cm <sup>-2</sup> )	<i>c</i> / (cm <sup>2</sup> · C <sup>-1</sup> )	<i>t</i> <sub>c</sub> / <i>t</i> <sub>b</sub>
a	11.80	57.69	9.41	73.24	100/84
b	10.82	61.02	8.68	86.55	106/34

2.3 双层结构 EC 器件及性能

2.3.1 CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合物薄膜电极的性质 为了克服以 ITO 为对电极单层结构 EC 器件不能长期稳定

工作的不足,在 PAN I 固态 EC 器件的对电极引入  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜. 图 3(A)为 ITO 和两种制备方法得到的  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜电极在  $20\text{ mV/s}$  扫描速率下,于  $0.1\text{ mol/L LiClO}_4 + 0.01\text{ mol/L HClO}_4\text{ ACN}$  电解质中得到的循环伏安曲线. 由图 3(A)可得,ITO 裸电极的阳极电流很小,而  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜电极在  $0\text{ V}$  附近出现一对氧化还原宽峰,这对峰可能对应  $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$  [29] 或  $\text{Li}^+$  的嵌入和脱出反应 ( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  [24]),采用改进方法制备的薄膜 2 氧化还原电流较小. 在循环伏安的整个过程中没有观察到  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜电极的颜色变化,薄膜电极仍保持透明. 由  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜紫外-可见光谱图 [图 3(B)] 可见,薄膜电极可见光区的透射率都在  $60\%$  以上,适合做 EC 器件的对电极. 图 4 是  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜 1 [图 4(A)] 和薄膜 2 [图 4(B)] 的 SEM 图. 由图 4 可见,薄膜 1 表面不很均匀平整,且表面有裂纹;薄膜 2 表面比较均匀平整且没有裂纹,这可能是因为在制备薄膜 2 时,在溶胶凝胶前驱液中加入丁基钛酸酯水解的抑制剂乙酰丙酮,改善了制备薄膜的微观形貌. 两种薄膜的微孔可能是凝胶在形成薄膜过程中溶剂挥发形成气泡留下的.

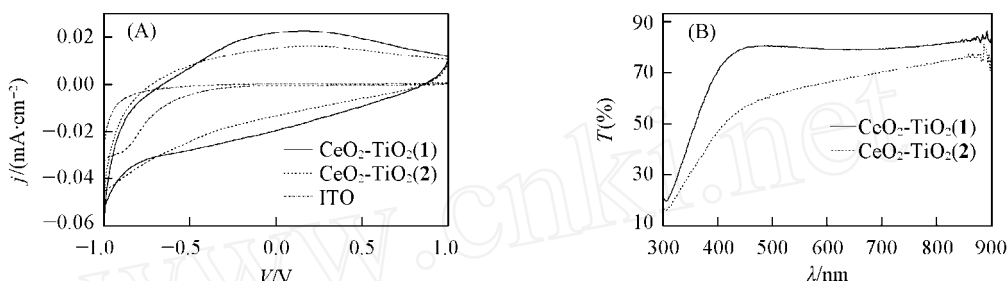


Fig 3 Cyclic voltammograms of  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  composite films and ITO (A) and UV-Vis transmittance spectra of  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  films (B)

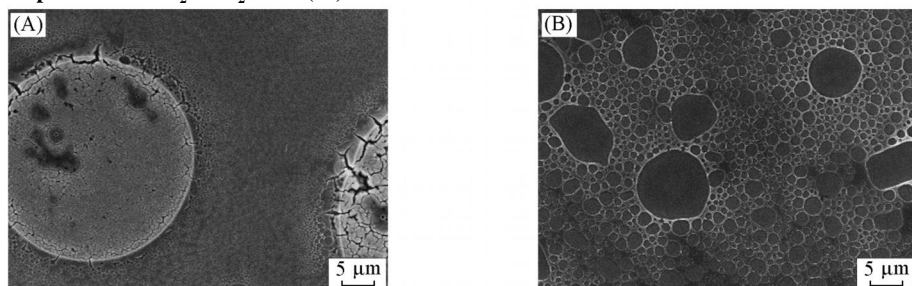
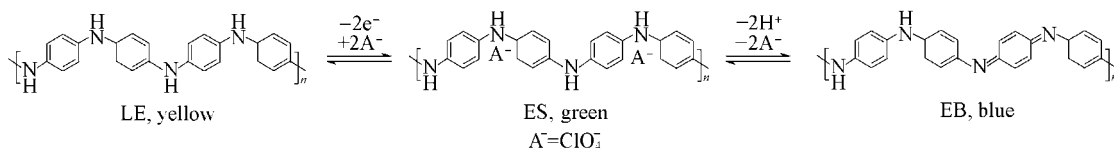


Fig 4 SEM images of  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  composite film 1(A) and film 2(B)

2.3.2 双层结构 EC 器件的性能 EC 器件的一个电极发生氧化反应的同时另一个电极发生还原反应,反之亦然. 双层结构 EC 器件,其双极材料都能进行可逆的氧化还原反应,器件能稳定工作. 用  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜 1 和薄膜 2 作为 PAN I 固态 EC 器件的对电极组装成双层结构 EC 器件 c 和器件 d 对器件施加不同电压,可以观察到器件从黄色变为绿色,当电压更正时,变为蓝色. PAN I 具有不同的氧化态,可以可逆地变化颜色,反应如下:



因为在所施加电压范围内  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜电极保持透明,无颜色变化,所以器件颜色变化体现为 PAN I 电致变色性质. 图 5(A)和 (B)分别是器件 c 和器件 d 在不同偏压 (ITO | PAN I vs  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  | ITO) 下紫外-可见透射光谱. 由图 5 可见,光谱形状随着偏压的变化而变化,透射率变化更明显. 分别选择  $-1.5$  和  $1.1\text{ V}$  对器件 c 进行褪色和着色,透射率变化最大值约在  $700\text{ nm}$  波长处,因此选择  $700\text{ nm}$  波长进行器件的着色、褪色效率和响应时间测量. 控制电压为  $-1.5\text{ V}$  对器件 c 进行褪色,  $1.1\text{ V}$  对器件 c 进行着色,每个电压控制时间是  $100\text{ s}$ ; 器件 d 的光谱与器件 c 相近,控制电压于  $-1.5$  和

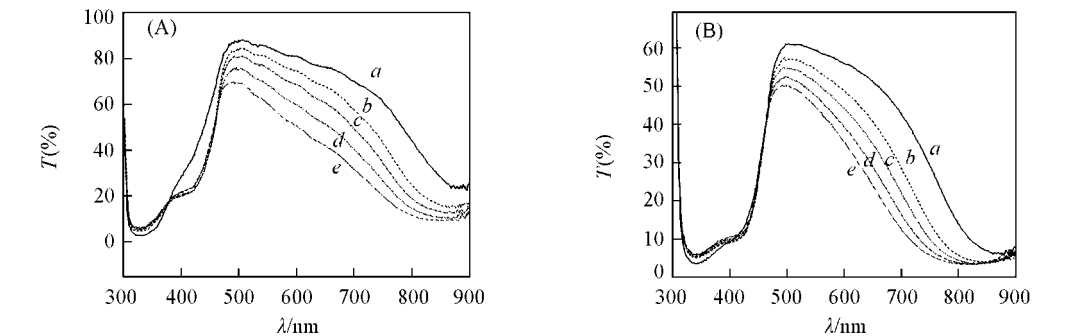


Fig 5 Transmittance spectra of devices c(A) and d(B)

Bias voltage/V: (A) a -1.5; b 0.4; c 1.0; d 1.1; e 1.2 (B) a -1.5; b 0.4; c 0.6; d 0.8; e 1.0

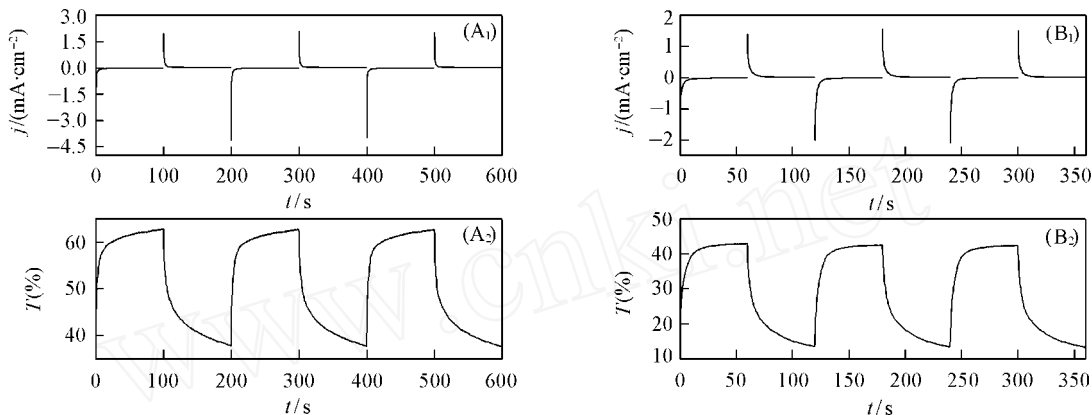


Fig 6 Current response(A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>) and transmittance variation( =700 nm) (A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>) for devices c and d

(A) Device c from -1.5 V to -1.1 V,  $t_{\text{step}}=100\text{ s}$ ; (B) device d from -1.5 V to -1.0 V,  $t_{\text{step}}=60\text{ s}$

1.0 V 之间对器件 d 进行褪色和着色，每个电压控制时间是 60 s 器件 c 和 d 的电流 时间和透射率 - 时间曲线示于图 6 从图 6 得到器件 c 和 d 的电致变色性能参数列于表 2 由表 2 可见，器件 d 的对比度  $T_c$  响应时间、着色及褪色效率都优于器件 c 其原因可能是电致变色材料的微观形貌会影响 EC 器件的性能，改进方法制备出的  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  复合物薄膜 2 表面较均匀平整，且没有裂纹，所以用薄膜 2 作为对电极组装的器件 d 电色性能参数好. 在实际应用中，器件的循环寿命是另一个重要因素. 图 7 (A) 和 (B) 为器件 c 和 d 于着色和褪色状态下，在 700 nm 波长处的透射率与循环次数的关系. 由图 7 可见，经过 150 个循环，器件在着色和褪色状态下的透射率差都无变化，表明该器件具有较长的循环寿命.

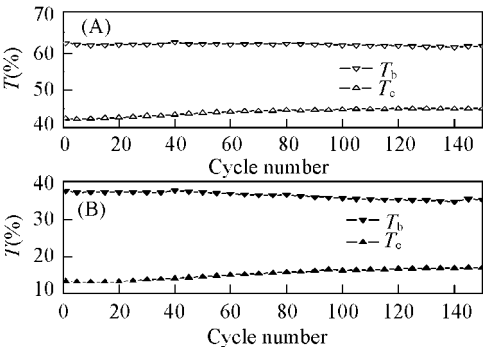


Fig 7 Transmittance of the dual-type devices at bleached state( $T_b$ ) and colored state( $T_c$ ) at 700 nm as a function of cycle number for devices c(A) and d(B)

Table 2 Electrochromic parameters obtained at 700 nm for the EC devices c and d

Device	$T_c(\%)$	$T_b(\%)$	$T(\%)$	$Q_c/Q_b$	$c/b$	$t_c/t_b$
c	37.56	62.69	25.13	3.51/3.00	63.38/73.89	55/26
d	13.35	42.19	28.84	3.29/2.98	152.1/164.1	30/11

参 考 文 献

[ 1 ] Monk P. M. S , Mortimer R. J. , Rosinsky D. R. . Electrochromism: Fundamentals and Applications[M] , Weinheim: VCH, 1995: 1—49

- [ 2 ] David R. R. . *Electrochim. Acta*[J], 1999, **44**: 3165—3176
- [ 3 ] Mortimer R. J. , Dyer A. L. , Reynolds J. R. . *Displays*[J], 2006, **27**: 2—18
- [ 4 ] Richardson T. J. . *Solid State Ionics*[J], 2003, **165**: 305—308
- [ 5 ] Su L. Y. , Xiao Z. D. , Lu Z. H. . *Mater. Chem. Phys.* [J], 1998, **52**: 180—183
- [ 6 ] YANG Dao-Jun(杨道均) , FU Xiang-Kai(傅相锴) , JIANG Qing-Long(蒋庆龙) , *et al.* . *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(9): 1781—1786
- [ 7 ] Lewandowski A. , Skorupska K. , Malinska J. . *Solid State Ionics*[J], 2000, **133**: 265—271
- [ 8 ] Ahmad S. , Deepa M. , Agnihotry S. A. . *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*[J], 2008, **92**: 184—189
- [ 9 ] Agnihotry S. A. , Sekhon S. S. . *Electrochim. Acta*[J], 1999, **44**: 3121—3126
- [ 10 ] Ko H. C. , Park S. A. , Lee H. S. . *Synth. Met.* [J], 2004, **143**: 31—35
- [ 11 ] Sapp S. A. , Sotzing G. A. , Reynolds J. R. . *Chem. Mater.* [J], 1998, **10**: 2101—2108
- [ 12 ] Wang J. Y. , Yu C. M. , Hwang S. C. , *et al.* . *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*[J], 2008, **92**: 112—119
- [ 13 ] Somani P. R. , Radhakrishnan S. . *Materials Chemistry and Physics*[J], 2002, **77**: 117—133
- [ 14 ] Xiong S. X. , Xiao Y. , Ma J. , *et al.* . *Macromol. Rapid Commun.*[J], 2007, **28**: 281—285
- [ 15 ] Xiong S. X. , Jia P. T. , Mya K. Y. , *et al.* . *Electrochim. Acta*[J], 2008, **53**: 3523—3530
- [ 16 ] Yu X. F. , Li Y. X. , Zhu N. F. , *et al.* . *Nanotechnology*[J], 2007, **18**: 015201
- [ 17 ] Deepa M. , Ahmad S. , Sood K. N. , *et al.* . *Electrochim. Acta*[J], 2007, **52**: 7453—7463
- [ 18 ] Huang L. M. , Chen C. H. , Wen T. C. , *et al.* . *Electrochim. Acta*[J], 2006, **51**: 2756—2764
- [ 19 ] Hu H. L. , Hechavarria L. , Campos J. . *Solid State Ionics*[J], 2003, **161**: 165—172
- [ 20 ] Leon-Silva U. , Nicho M. E. , Hu H. L. , *et al.* . *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*[J], 2007, **91**: 1444—1448
- [ 21 ] Huang L. M. , Chen C. H. , Wen T. C. . *Electrochim. Acta*[J], 2006, **51**: 5858—5863
- [ 22 ] LN De-Xu(林德徐) . *Journal of the Chinese Chemical Society*(中国化学会志) [J], 2004, **51**: 1279—1286
- [ 23 ] Neves S. , Santos R. F. , Gazotti W. A. , *et al.* . *Thin Solid Films*[J], 2004, **460**: 300—305
- [ 24 ] Vema A. , Samanta S. B. , Mehra N. C. , *et al.* . *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*[J], 2005, **86**: 85—103
- [ 25 ] Gosh M. , Baman A. , Meikap A. K. , *et al.* . *Phys. Lett. A*[J], 1999, **260**: 138—148
- [ 26 ] Cipan A. , Argun A. A. , Grenier C. R. G. , *et al.* . *J. Mater. Chem.* [J], 2003, **3**: 2422—2428
- [ 27 ] Bessiere A. , Duhamel C. , Badot J. C. , *et al.* . *Electrochim. Acta*[J], 2004, **49**: 2051—2055
- [ 28 ] Lin T. H. , Ho K. C. . *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*[J], 2006, **90**: 506—520
- [ 29 ] JN Ai-Ping(靳艾平) . *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属) [J], 2007, **31**: 72—76

## Preparation and Performance of Solid-state Electrochromic Devices Based on Polyaniline

CHEN Li-Xian<sup>2</sup>, LU Yan-Ting<sup>2</sup>, WENG Shao-Huang<sup>2</sup>, ZHOU Jian-Zhang<sup>1\*</sup>, LN Zhong-Hua<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, 2. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** In this paper, by polymeric electrolyte (PMMA-PC-EC-LiClO<sub>4</sub>), we introduced CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite as the complementary electrode of a new solid-state dual-type polyaniline electrochromic device (ECD). The electrochromic performance of the dual-type ECD was characterized using *in situ* UV-Vis spectroscopy. Compared to single-type ECD (ITO|PAN|PE|ITO), the dual-type ECD showed better electrochromic performance such as less response time, longer cyclic lifetime. Also, the composition of the electrolyte was found to influence the cyclic stability of PANI. The optimized dual-type ECD exhibited reversible electrochromic behavior from yellow at bleached state (−1.5 V) to blue at colored state (1.0 V PANI vs. CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) with good cyclic stability. The transmittance of the ECD at 700 nm changed from 42.19% to 13.35% with a coloration efficiency of 152.1 cm<sup>2</sup>/C.

**Keywords** Polyaniline; CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite; Electrochromic device

(Ed : S, D)